

1211  
PCT

世界知的所有権機関  
国際特許条約に基づいて公開された国際出願



(31) 国際特許分類 C09D 161/26, 161/20, 133/04, 167/03	(11) 国際公開番号 A1	WO99/07800
(32) 国際出願日 1997年8月11日 (11.08.97)	(43) 国際公開日 1999年2月18日 (18.02.99)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02802	(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE), 密付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (本願を継ぐすべての指定国について) 大日本イソノケ化学工業株式会社 (DAIIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) (JP/JP) 〒174 東京都板橋区板橋 1-31 丁目 35 番 38号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 : および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 尾林昌一 (OBAVASHI, Ryohshi) (JP/JP) 〒389 大阪府大坂狭山市東池成 3-883-8 Osaka, (JP) 山下武士 (YAMASHITA, Takechi) (JP/JP) 〒669-13 兵庫県三田市南富士が丘 3丁目 7-9 Hyogo, (JP) 越沢秀一 (KOSHIZAWA, Shuichi) (JP/JP) 〒332 埼玉県川口市板室 3-1-303 Saitama, (JP) (74) 代理人 井澤立 志賀正武, 外 (SHIOA, Masamichi et al.) 〒169 東京都新宿区高田馬場 三丁目 23番 3号 ORベル Tokyo, (JP)		
(54) Title: WATER-BASED COATING COMPOSITION OR WATER-BASED COATING MATERIAL (54) 発明の名称 水性塗料用組成物ないしは水性塗料		
(57) Abstract A water-based coating composition and a water-based coating material which are excellent in water resistance, hardness and processability as well as hardenability, thus having extremely high practicality. These excellent effects can be exhibited through the reactions among hydroxyl or carboxyl groups of a water-based resin used as the base resin, groups of a curing agent compound which are reactive with a specific amino resin having a novel structure, and amino groups of the amino resin.		

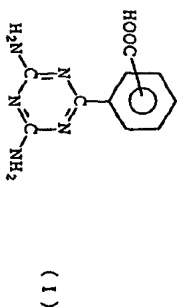
(57) 要約

硬化性にも優れるし、加えて、耐水性、硬度ならびに加工性などにも優れるという、極めて実用性の高い水性塗料用組成物ならびに水性塗料を提供しようとすることを課題とする。それそれ、ペーネ樹脂成分としての水性樹脂中の、たとえば、水酸基とカルボン酸基とかの、他方の硬化剤成分としての、斬新なる構造を有する特定のアミノ樹脂と反応性を有する基と、該アミノ樹脂硬化剤中のアミノ基との間での反応を通して、如上のような卓越した効果が発現される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード(参考用)

AL	アルバニア	FR	フランス	SK	スロバキア
AT	オーストリア	GB	イギリス	SL	スロベニア
AU	オーストラリア	GD	グアドループ	SM	サンマリノ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	ジョージア	TD	チュニジア
BB	バハマ	GR	ギリシャ	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	HN	ホンデュラス	TR	トルコ
BG	ブルガリア	IE	アイルランド	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	JP	日本	US	アメリカ合衆国
CH	スイス	KE	ケニア	UY	ウルグアイ
CN	中国	KR	韓国	VN	ベトナム
CO	コロンビア	LI	リヒテンシュタイン		
CZ	チェコ				
DE	ドイツ				
DK	デンマーク				
EE	エストニア				
ES	スペイン				
FI	フィンランド				
FO	フェロエ				
FR	フランス				
GB	イギリス				
GE	ジョージア				
GR	ギリシャ				
HN	ホンデュラス				
IE	アイルランド				
IT	イタリア				
JP	日本				
KE	ケニア				
KR	韓国				
LI	リヒテンシュタイン				
LV	ラトビア				
LU	ルクセンブルグ				
LV	ラトビア				
MC	モナコ				
MD	モルドバ				
ME	モンテネグロ				
MG	マダガスカル				
MK	マケドニア				
ML	マリ				
MN	モンゴル				
MO	モザンビーク				
MP	マリアナ諸島				
MQ	マルティニーク				
MR	マリ				
MT	マルタ				
MU	モーリシャス				
MV	モルディブ				
MX	メキシコ				
MY	マレーシア				
MZ	モザンビーク				
NA	ナミビア				
NC	ニューカレドニア				
NE	ニジェール				
NF	ノーフォーク島				
NI	ニカラガ				
NL	オランダ				
NO	ノルウェー				
NP	ネパール				
NR	ナウル				
NU	ニュージーランド				
PE	ペルー				
PF	フランス領ポリネシア				
PG	パプアニューギニア				
PH	フィリピン				
PK	パキスタン				
PL	ポーランド				
PM	サンピエール島				
PN	パナマ				
PR	プエルトリコ				
PT	ポルトガル				
PW	パラオ				
PY	パラグアイ				
QA	カタール				
RE	レユニオン				
RO	ルーマニア				
RS	セルビア				
RU	ロシア				
SA	サウジアラビア				
SB	ソロモン諸島				
SC	セーシェル				
SD	スーダン				
SE	スウェーデン				
SG	シンガポール				
SI	スロベニア				
SK	スロバキア				
SL	スロベニア				
SM	サンマリノ				
SN	セネガル				
SO	ソマリア				
SR	スリナム				
SS	南スーダン				
ST	セント・ヘレナ				
SV	エルサルバドル				
SY	シリア				
SZ	スワジランド				
TD	チュニジア				
TE	タイ				
TF	フランス領南方領土				
TH	タイ				
TI	トリニダード・トバゴ				
TJ	タジキスタン				
TK	トクエラウ				
TL	東ティモール				
TM	トルクメニスタン				
TN	チュニジア				
TO	トング				
TR	トルコ				
TT	トリニダード・トバゴ				
TU	トルクメニスタン				
TV	ツバル				
TY	タイ				
UA	ウクライナ				
UG	ウガンダ				
US	アメリカ合衆国				
UY	ウルグアイ				
UZ	ウズベキスタン				
VA	バチカン				
VC	セント・ビンセント				
VE	ベネズエラ				
VG	ヴァージン諸島				
VN	ベトナム				
VU	バヌアツ				
WV	ウェストバージニア				
WF	フランス領ポリネシア				
WI	ウィスコンシン				
WM	ウェストミッドランド				
WN	ウェストノースハンプシャー				
WO	オーストラリア				
WP	ウェストポモネ				
WY	ワイオミング				
XA	不明				
XX	不明				
YY	不明				
ZZ	不明				

3



で示される 2-、3-もしくは 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) と、アミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することから成る、水性塗料組成物を提供しようとするものであるし、

併せて、上掲したような構造式 (1) で示される 2-、3-もしくは 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) と、アミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することから成る、水性塗料をも提供しようとするものである。

そして、具体的には、それぞれ、前掲したような構造式 (1) で示される、これらの 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドを単独で以て、これらを、各別に、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキサールよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種のアルデヒド化合物 (b) と付加縮合せしめると同時に、1 価アルコール化合物 (c) でエーテル化反応せしめることによって得られるアミノ樹脂 (A) ; あるいは比等の 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアニミン、シクロヘキサカルボグアニミン、ステログアニミンお

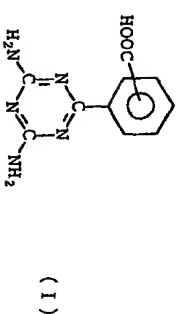
4

よびスビログアニミンよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物とを用いて得られるアミノ化合物 (a) と、

上掲したようなアルデヒド化合物 (b) と付加縮合せしめると同時に、1 価アルコール化合物 (c) でエーテル化反応せしめることによって得られるアミノ樹脂 (A) と、該アミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料を提供しようとするものである。

発明を実施するための最良の形態

本願は、それぞれ、構造式 (1)



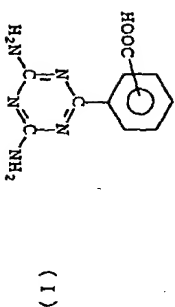
で示される 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) と、該アミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料を請求しているものであるし、

上掲したような構造式 (1) で示される、これらの 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアニミン、シクロヘキサカルボグアニミン、ステログアニミンおよびスビログアニミンよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物との混合物 (以下、これらを総称して、混合アミノ基含有ないしは混合アミノ基含有系ともい

併せて亦、前記した、2-、3-もしくは4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) として、特に、これらの2-、3-もしくは4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物 (a) と、アルデヒド化合物 (b) とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物 (c) とエーテル化反応せしめて得られるものを用いることから成る、水性塗料をも請求しているものである。

以下に、本発明の構成について、詳しく、説明をすることにする。

まず、ここにおいて、前記した (混合) アミノ化合物ないしは (混合) アミノ基含有化合物 (a) とは、たとえば、次のような構造式 (1)



で以て示される、それぞれ、2-、3-または4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドを指称するといふものであり、あるいは此等の2-、3-または4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアミン、シクロヘキサカルボグアミン、ステログアミンおよびスビログアミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を指称し、総称するといふものである。

就中、上掲したような構造式 (1) で示される、これらの2-、3-または4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドという化合物についてはあるが、上記した混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物の合成時に於ける単離が行ない易いという処からも、2- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドの使用が、特に望ましい。

また、架橋性などの面からも、此の2- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドを単独で以て使用するか、あるいは此の2- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアミン、シクロヘキサカルボグアミン、ステログアミンおよびスビログアミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物の形で以て使用される。

したがって、本発明において言うアミノ樹脂 (A) とは、2-、3-または4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するといふ形の化合物と、アルデヒド化合物 (b) とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物 (c) でエーテル化反応せしめるといふことによつて得られるといふ形の化合物を指称しているし、

さらには、これらの、それぞれ、2-、3-または4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアミン、シクロヘキサカルボグアミン、ステログアミンおよびスビログアミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を用いた形のアミノ化合物 (a) と、アルデ

な、公知慣用の種々の手段により、これらの、いわゆる除去成分を、水と共沸除去せしめ、次いで、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用することによって、安定なる、当該アミノ樹脂 (A) の溶液を得ることが可能であるし、かくして得られるアミノ樹脂溶液を利用し適用することも出来る。

このような有機溶剤として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、C、 $\sim$ C、なる低級アルコール；またはエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルもしくはプロピレングリコールモノブチルエーテルの如き、各種の各種エーテル類；あるいはアセトンまたはメチルエチルケトンの如き、各種のケトン類などである。

勿論、前記した、C、 $\sim$ C、なる低級アルコールという、いわゆる1価アルコール化合物 (c) のうちで、エーテル化に関与しないような、余分のC、 $\sim$ C、なる低級アルコールの存在も、斯かる水性化にとつては、効果的ではあるけれども、上記した水と容易に混和し得るような有機溶剤とを併用するというようにすればよく、このようにすることによって、かかる水性化を、一層、好ましく行なうということが出来る。

また、上述のようにして調製された当該アミノ樹脂 (A) は、当該アミノ樹脂 (A) が、特に、カルボキシ基の導入された形のものであるというような場合には、次いで、当該樹脂 (A) に、水を加えて水性化せしめるということによって、塗料化に際して好都合な形の、目的とする水性化アミノ樹脂と為すことも出来る。

なお、斯かる水性化に際して、当該アミノ樹脂 (A) 中に導入されたカルボキシ基を、アルカリ物質により中和せしめたりするようにしてもよいし、あるいは斯かる中和処理を省略するというようにしてもよい

ことは、勿論である。

公知慣用の種々の方法により、当該アミノ樹脂 (A) 中に導入されたカルボキシ基を、アルカリ物質により中和せしめることにより、水と容易に混和し得る有機溶剤の代わりに、水を加えた形での水性化も行なうことが出来る。

水性化の方法としては、得られたアミノ樹脂に、攪拌しながら、水を徐々に滴下して行つて、転相乳化せしめるというようにしてもよいし、よく攪拌されている水中へ、得られたアミノ樹脂を、徐々に滴下せしめるというようにしてもよい。

通常は、得られたアミノ樹脂を、約60℃以下の温度において、高速攪拌しながら、水を徐々に滴下して行つて転相乳化せしめるというような方法によるのが望ましい。

水性化に当たつては、勿論、公知慣用の種々のホモミキサーまたはホモジナイザーなどによる、機械的な剪断力を与えるというような方法を併用することも出来、そうした場合には、安定なる水性アミノ樹脂を得る上で以て、特に望ましい処である。

さらに、斯かる水性化に当たり、超音波を作用せしめるというような方法も、望ましい方法の一つである。また、得られたアミノ樹脂を水性化せしめるに際して、あらかじめ、前記アミノ樹脂 (A) に、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用することは、安定なるアミノ樹脂水性液を得る上で、一層、望ましい方法であると言えよう。

かくして得られる、水性化されたアミノ樹脂は、水により、無限大に希釈が可能なるものである。

本発明において使用されるアミノ樹脂 (A) の使用量としては、得られる水性塗料用組成物を基準として、約10～約80重量%なる範囲内が適切であるし、好ましくは、20～60重量%なる範囲内が適切であ

さらには、これらの上掲の各モノマーと共重合可能なるビニル系モノマーとして特に代表的なる、たとえば、(メタ) アクリル酸エチル (エチル (メタ) アクリレート)、(メタ) アクリル酸ブチル (ブチル (メタ) アクリレート)、アクリル酸２-エチルヘキシル (２-エチルヘキシル (メタ) アクリレート)、アクリル酸シクロヘキシル (シクロヘキシル (メタ) アクリレート) もしくはメタアクリル酸メチルの如き、各種の(メタ) アクリル酸アルキルエステル；

N- (メトキシメチル) アクリルアミド、N- (イソプロトキシメチル) アクリルアミドもしくはN- (プロキシメチル) アクリルアミドの如き、各種のN-アルコキシアルキル置換アミド含有ビニル系モノマー；スチレン、ビニルトルエンもしくは $\alpha$ -メチルスチレンの如き、各種の芳香族ビニル系モノマーなどを用いて、

これらを共重合せしめることによって得られる、大約5, 000以上の、好ましくは、約5, 000~約30, 000なる範囲内の数平均分子量を有するビニル系共重合体、就中、アクリル樹脂などであるし、

(3) ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジ- $\beta$ -メチル-ジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、ノボラック・グリシジルエーテルもしくはビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテルの如き、各種のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に、

(無水) フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロ (無水) フタル酸、(無水) トリメリット酸もしくは(無水) ピロメリット酸の如き、各種の多価カルボン酸類を付加反応せしめるということによって得られる、大約500以上の、好ましくは、約500~約5, 000なる範囲内の数平均分子量を有するエポキシ樹脂などである。

これらの種々のタイプの水酸基含有カルボン酸樹脂を水性化せしめるために必要とされる、いわゆる揮発性塩基として特に代表的なもののみを例示するに足れば、モノエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンもしくはモルホリンの如き、各種の有機アミンなどである。

そして、当該揮発性塩基の使用量としては、通常、水酸基含有カルボン酸樹脂のカルボン酸を、少なくとも部分的に中和せしめるに足る量であればよいことは、勿論である。

本発明において用いられる、前述したアミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含むという、当該水性樹脂(B)は、その固形分酸価が約10, 50~200なる範囲内であり、しかも、その固形分水酸基価が約5~約250なる範囲内の樹脂が適切であり、それぞれ、上記酸価が約10未満であるというような場合には、どうしても、水性化が劣り易くなるし、一方、約250を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、耐水性が劣り易くなるし、

他方の上記水酸基価が約5未満であるというような場合には、どうしても、架橋密度が低くなり、ひいては、得られる塗膜の、とりわけ、硬度ならびに耐水性などが劣り易くなるし、一方、250を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含むという、当該水性樹脂の使用量としては、得られる水性塗料用組成物を基準として、約20~約90重量%範囲内が、好ましくは、30~85重量%なる範囲内が適切である。

約20重量%未満というような場合には、どうしても、塗膜の、とり

の128部およびジシアジソニアミドの84部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、3時間のあいだ加熱せしめてから、水の225部をも仕込み、ここに生成した2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾニトリルグアミンを吸引濾過せしめた。

次いで、かくして得られた、此のベンゾニトリルグアミンを、水の1，200部およびメタノール1，200部を用いて洗浄せしめ、100℃で以て乾燥せしめた。

このようにして生成した、207部の2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾニトリルを、1，300部のジメチルスルホキシドに溶解し、そこへ、メチルスルホン酸の2部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、5時間のあいだ加熱せしめたのち、水の225部を加えて、ここに生成した2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイソグアジソニアミドを吸引濾過せしめた。

しかるのち、水の1，200部およびメタノールの1，200部を用いて洗浄せしめ、100℃で以て乾燥せしめた後、融点が250℃なる2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイソグアジソニアミドの224部が得られた。

#### 製造例2（アミノ樹脂（A）の調製例）

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイソグアジソニアミドの231部と、「コーエイホルミットB」（広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド/ノーブタノール/水=4/5/1（重量

部比）なる組成のもの）の240部と、ノーブタノールの210部とを仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度を90℃にするべく昇温した。同温度に到達してから、10分間で以て、反応溶液は均一となった。さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、

沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ反応を行なったのち、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、ノーブタノールおよび水を、減圧下（80 mm水銀）において、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、エチレンジグリコールモノアセテートの55.0部で希釈せしめた。

かくして、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が60.5%なる、目的とする樹脂の溶液を得た。

此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度（以下同様）はW-1Xであつたし、ガードナー法による色数（以下同様）は1以下であつた。以下、これをアミノ樹脂（A-1）と略記する。

#### 製造例3（アミノ樹脂（A）の調製例）

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイソグアジソニアミドの231部、92%ホルムアルデヒドの97.8部およびメタノールの320部を仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度を70℃にするべく昇温した。

温度が此の70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、此の温度で反応を継続させてから、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、減圧下（80 mm水銀）で、不揮発分が98%となるまで留去せしめたのち、エチレンジグリコールモ

沸騰状態で脱水しながら、4時間のあいだ反応を行なって、ジメチルエタノールミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、ノーブタノールおよび水を、減圧下（80 mm水銀）で、不揮発分が70%となるまで留去せしめた。

最後に、エチレングリコールモノアチルエーテルの47.0部で希釈せしめることによって、不揮発分が60.3%で、粘度が0.1Pで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂（A-6）と略記する。

#### 製造例7（アミノ樹脂（A）の調製例）

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの80.9部およびベンゾグアナミン121.6部と、9.2%ホルムアルデヒドの97.8部およびメタノールの320部とを仕込み、ジメチルエタノールミンにより、pHを6.5に調整せしめ、攪拌しながら加熱して、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、ジメチルエタノールミンにより、pHを8.0に調整せしめ、減圧下で、不揮発分が98%となるまで、メタノール、ホルムアルデヒドおよび水を留去せしめた。

最後に、エチレングリコールモノアチルエーテルの120.1部で希釈せしめ、析出した塩類を遠別せしめた後、不揮発分が60.3%で、粘度が0.1Pで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂（A-6）と略記する。

#### 比較製造例1（アチル化メラミン樹脂の調製例）

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部、「コーエイホルミットB」の374部およびノーブタノールの257部を仕込んで、50%硫酸により、pHを6.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱して行き、反応温度としての90℃にまで昇温した。

此の90℃に到達してから、10分間で以て、反応溶液は均一となった。さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、ノーブタノールおよび水を、減圧下（80 mm水銀）で、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、エチレングリコールモノアチルエーテルの44.5部で希釈せしめることにより、不揮発分が60.3%で、粘度が0.1Pで、かつ、色数が1以下という、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアチル化メラミン樹脂（X-1）と略記する。

#### 比較製造例2（アチル化メラミン樹脂の調製例）

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部と、9.2%ホルムアルデヒドの195.6部およびメタノールの384部とを仕込み、5N-水酸化ナトリウムにより、pHを10.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を70℃にするべく昇温をし、同温度に到達後、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

此の温度に、2時間のあいだ維持して、メチロール化反応を行なってから、50%硫酸により、pHを3.0に調整せしめ、70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、pHを7.0に調整せ

かくして得られた樹脂溶液より、減圧下で、380.0部の溶剤を溜去せしめてから、N, N-ジメチルエタノールアミンの20.0部で以て中和せしめた。

引き続き、水の210.0部で希釈せしめることによって、不揮発分が50.6%で、かつ、酸価が26.5なる、アクリル樹脂の水溶液を得た。以下、これをアクリル樹脂(B-1)と略記する。

#### 製造例9 (水性ポリエステル樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、遠流冷却器、窒素ガス導入管、精溜管およびデカンターを備えた反応容器に、無水トリメリット酸の92.2部、無水フタル酸の79.9部、アジピン酸の26.3部およびネオペンチルグリコールの187.2部を仕込んで、160℃にまで加熱して、内容物を溶融せしめた。

160℃に達してから、縮合水を系外に除去しながら、2時間をかけて、190℃にまで昇温させた。さらに、同温度で、反応を続行せしめ、酸価が53.0となった処で、160℃にまで冷却して、エチレンジグリコールモノアチルエーテルの73.5部を加えた。

70℃にまで冷却させた時点で、ジメチルエタノールアミンの28.5部で以て中和せしめ、さらに、水の238.0部希釈せしめるということによって、不揮発分が50.3%で、かつ、酸価が26.7なる、ポリエステル樹脂の水溶液を得た。以下、これをポリエステル樹脂(B-2)と略記する。

#### 実施例1

アミノ樹脂(A-1)の33.3部およびアクリル樹脂(B-1)の60.0部と、エチレンジグリコールモノアチルエーテルの2.2部と、

水の4.5部と、p-トルエンサルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによって、不揮発分が50%なるクリヤー塗料を調製した。

さらに、予め、アクリル樹脂(B-1)の30.0部に対して、「タ イペークCR-93J」(石原産業(株)製の、酸化チタンの商品名)の25部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって得られた分散ペーストの55.0部と、アミノ樹脂(A-1)の16.7部と、エチレンジグリコールモノアチルエーテルの28.3部と、p-トルエンサルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによって、不揮発分が50%なるチタン含有塗料を調製した。

#### 実施例2~8

アミノ樹脂(A)と、水性樹脂(B)との固形分重量比が、それぞれ、

第1表(1)に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、各種の塗料を調製した。



第 1 表 (2)

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
アクリル樹脂 (B-1)	6		6		6	6
ポリエステル樹脂 (B-2)		6		6		
アクリル化メラミン樹脂 (X-1)	4	4				
メチル化メラミン樹脂 (X-2)			4	4		
アクリル化ベンゾグアナミン樹脂 (X-3)					4	
メチル化ベンゾグアナミン樹脂 (X-4)						4

《第 1 表の脚注》

表中の各数値は、いずれも、重量部数意味するものとする。

実施例 1～8 ならびに比較例 1～6 で得られた、それぞれの塗料について、下記するような要領で以て、塗膜諸物性の試験ならびに塗料の貯蔵安定性の試験を行なうことによって、多角的に、評価判定した。それらの結果を、まとめて、第 2 表に示す。

## 1-2. 耐食性試験

次のような、それぞれ、試験法 (A) ならびに試験法 (B) の結果を、併せて、表示した。

## 試験法 (A)

素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、25℃の温度で、5%食塩水中に浸漬せしめ、クロス・カット部からの、それぞれ、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまでの時間を測定することによって、評価判定をした。

## 試験法 (B)

素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、JIS Z-2371に準拠した塩水噴霧試験を行なって、クロス・カット部からの、それぞれ、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまでの時間を測定することによって、評価判定をした。

## 1-3. 耐レトルト性試験

高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーフ中に、テスト・パネルを、30分間のあいだ放置したのちの、塗膜の状態を、目視により評価判定した。

## 1-4. 鉛筆硬度

JIS K-5400に準拠して、それぞれ、次に示すような、試験法 (C) ならびに試験法 (D) に基づく評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

## 試験法 (C)

前述した1-2. の耐食性試験と同様の評価判定を行なった。すなわち、クロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、25℃の温度で、5%食塩水中に浸漬したテスト・パネル、ならびにクロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、塩水噴霧試験を行なったテスト・パネルについて、室温での鉛筆引つかき値を測定することによって、評価判定をした。

## 試験法 (D)

前述した1-3. の耐レトルト性試験と同様の評価判定をした。すなわち、高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーフ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、室温での鉛筆引つかき値、ならびに80℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引つかき値を測定することによって、評価判定をした。

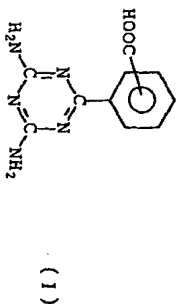
## 1-5. 加工性

JIS K-5400に準拠して、デュボン衝撃試験 (荷重=500g、撃芯=1/2インチ) ならびにエリクセン試験 (6.0mm) を、次のようにして、試験法 (E) ならびに試験法 (F) に基づく評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

## 試験法 (E)

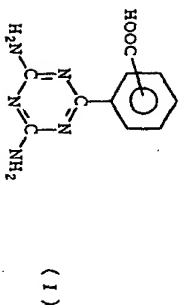
## 請求の範囲

## 1. 構造式 (1)



で示される 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジノー-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) と、此のアミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

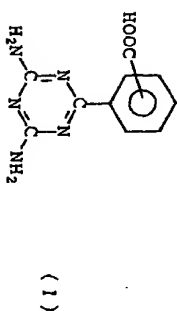
## 2. 構造式 (1)



で示される 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジノー-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアミン、シクロヘキサカルボグアミン、ステログアミンおよびスビログアミンよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂 (A) と、此のアミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) とを含有することを特徴とする、

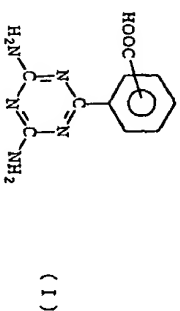
水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

## 3. 構造式 (1)



で示される 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジノー-2-イル) -ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂 (A) の 10~80 重量部と、此のアミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) の 20~90 重量部とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

## 4. 構造式 (1)



で示される 2-、3-または 4- (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジノー-2-イル) -ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアミン、シクロヘキサカルボグアミン、ステログアミンおよびスビログアミンよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂 (A) の 10~80 重量部と、此のアミノ樹脂 (A) と反応性を有する基を含む水性樹脂 (B) の 20~90

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP97/02802

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D161/26, 161/30, 133/04, 167/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl. C09D161/26-30, 133/04-16, 167/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L, CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
E	JP, 9-208821, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), August 12, 1997 (12. 08. 97), Claim: column 2, line 41 to column 4, line 42 (Family: none)	1 - 7
A	JP, 9-143169, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), June 3, 1997 (03. 06. 97), Claim (Family: none)	1 - 7
A	JP, 8-176249, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), July 9, 1996 (09. 07. 96), Claim: column 5, lines 4 to 12 (Family: none)	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document officially the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document published on or after the international filing date of the document which may have priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other information  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
"T" document published after the international filing date of priority claim(s) but not later than the priority date claimed  
"X" document of particular relevance; the cited invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken into account  
"Y" document of particular relevance; the cited invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken into account together with other prior art documents, such as being obvious to a person skilled in the art  
"Z" document of particular relevance; the cited invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken into account together with other prior art documents, such as being obvious to a person skilled in the art

Date of the actual completion of the international search  
October 29, 1997 (29. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02802

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D161/26, 161/30, 133/04, 167/03

## B. 調査を行った分野 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D161/26-30, 133/04-16, 167/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)  
WPI/L, CAS ONLINE

引用文献の カテゴリ*	引用文献名、及び一紙の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E	JP, 9-208821, A (大日本インキ化学工業株式会社), 12. 08. 1997 (12. 08. 97), 特許請求の範囲, 第2欄第41行-第4欄第42行 (ファミリー-なし)	1-7
A	JP, 9-143169, A (大日本インキ化学工業株式会社), 3. 06. 1997 (03. 06. 97), 特許請求の範囲 (ファミリー-なし)	1-7
A	JP, 8-176249, A (大日本インキ化学工業株式会社), 9. 07. 1996 (09. 07. 96), 特許請求の範囲, 第5欄第4-12行 (ファミリー-なし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリ  
"A" 先行文献であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
"E" 先行文献であるが、国際出願日以後に公表されたものの、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
"L" 優先権主張に裏付けする文献又は他の文献の発行日若しくは他の特許性理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
"O" 口頭による開示、使用、展示等に基く文献  
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張となる出願  
"T" 国際出願日以後に公表された文献  
"X" 国際出願日又は優先権日後に公表された文献であって、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
"Y" 特許性又は進歩性がないと考えられるもの  
"Z" 特許性又は進歩性がないと考えられるもの  
"Z" 特許性又は進歩性がないと考えられるもの

国際調査を完了した日 29. 10. 97

国際調査報告の発送日 11. 11. 97

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JIP)  
郵便番号 100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番5号  
特許庁審判官 (国際調査機関)  
関 政立  
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)